

## ①日本国特許庁

## ④特許出願公告

## 特許公報

昭52-35648

②Int.Cl<sup>2</sup>C 07 C 102/08  
C 07 C 103/133//  
B 01 D 15/04

識別記号 ③日本分類

16 B 631.11  
13(7) B 7

庁内整理番号 ④公告 昭和52年(1977) 9月10日

6742-43  
6917-4A

発明の数 1

1

## ⑤アクリルアミド水溶液の脱塩方法

⑥特願 昭46-97893

⑦出願 昭46(1971)12月6日

公開 昭48-622715

⑧昭48(1973)9月1日

⑨発明者 浅野志郎

横浜市戸塚区中野町1071の2

同 吉村清孝

茂原市高師266の9

同 土屋良二

鎌倉市台町4の15の22

同 本多忠敏

横浜市戸塚区矢部町1541

⑩出願人 三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関3の2の5

## ⑪特許請求の範囲

1 アンモニウム塩型陽イオン交換樹脂を用いることを持つとするアクリロニトリルの接触水和法により得られるアクリルアミド水溶液の脱銅イオン方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、アクリルアミド水溶液中の銅などの重金属を、陽イオン交換樹脂を用いて除く際に、煮合等の困難を回避する方法に関する。

アクリルアミドの新しい工業的製法として、アクリロニトリルの接触水和反応により、直接アクリルアミド水溶液を得る方法がある。得られたアクリルアミド水溶液(以下水溶液と略称する)は、水溶液のままか、結晶化されて商品となるが、いずれの場合も商品価値を高める為に、水溶液の段階で精製することが望ましい。接触水和法は、共存する不純物の種類と量に関して、従来法である多量の硫酸塩を副生する硫酸法とは異なる事情があり、反応液の分離精製方法に関する特有な技術については未だ知られていない。

上記した接触水和法に用いられる触媒は、ラネ

一銅、ウルマン銅、還元銅、漆原銅等の金属銅触媒、銅クロム、銅亜鉛等の銅系の多元金属の還元型触媒、及び銅分、銅網等の金属銅片で、金属銅

5 触媒と総称しうるもの及びその他の金属触媒、金属酸化物触媒、金属イオン型触媒などである。又、助触媒としてある種の塩類を原料液中に微量添加することもある。このような系から得られた水溶液は当然のこととして通常数乃至数百ppmの銅

10 イオン及びその他のイオンを含み、銅の大部分は第一銅、残りは第二銅として存在する。しかるに銅イオンはこのままでは製品水溶液又は結晶中に混入し、外観上好ましくない上に、得られるアクリルアミドの応用、例えばアクリルアミドの重合15 工程に対して影響を及ぼすので、商品価値を害しない程度に除去しなければならない。尚、上記した銅イオンは、水溶液に可溶の銅塩の他、難溶性の塩、水酸化物、酸化物の型の銅をも含むことを意味する。

20 本発明者らは、このような銅イオンを除くことを主な目的とし、あわせて装置の腐食に起因する鉄化合物等を除く方法について種々検討した結果、通常使用されるスルホン酸型等の陽イオン交換樹脂の遊離酸型(以下H型と略称する)とナトリウム塩型(以下Na型と略称する)では全く使用できないことを見出し、本発明の方法に到達した。

即ち本発明の方法は、アンモニウム塩型陽イオン交換樹脂(以下NH<sub>4</sub>型と略称する)を用いてアクリロニトリルの接触水和法により得られるアクリルアミド水溶液の脱銅イオン方法である。

接触水和法から得られる粗水溶液中には微量の例えばアクリルアミド1kg当たり10ミリモル程度のアクリルアミドの加水分解物である。アクリル酸アンモニウムが含まれ、またそれより更に微量の前記した助触媒等の塩類が含まれる。これらを含む水溶液を、H型陽イオン交換樹脂で処理すると、主として遊離のアクリル酸を生成し、水溶

2

上記した接触水和法に用いられる触媒は、ラネ  
一銅、ウルマン銅、還元銅、漆原銅等の金属銅触媒、銅クロム、銅亜鉛等の銅系の多元金属の還元型触媒、及び銅分、銅網等の金属銅片で、金属銅

5 触媒と総称しうるもの及びその他の金属触媒、金属酸化物触媒、金属イオン型触媒などである。又、助触媒としてある種の塩類を原料液中に微量添加することもある。このような系から得られた水溶液は当然のこととして通常数乃至数百ppmの銅

10 イオン及びその他のイオンを含み、銅の大部分は第一銅、残りは第二銅として存在する。しかるに銅イオンはこのままでは製品水溶液又は結晶中に混入し、外観上好ましくない上に、得られるアクリルアミドの応用、例えばアクリルアミドの重合15 工程に対して影響を及ぼすので、商品価値を害しない程度に除去しなければならない。尚、上記した銅イオンは、水溶液に可溶の銅塩の他、難溶性の塩、水酸化物、酸化物の型の銅をも含むことを意味する。

20 本発明者らは、このような銅イオンを除くことを主な目的とし、あわせて装置の腐食に起因する鉄化合物等を除く方法について種々検討した結果、通常使用されるスルホン酸型等の陽イオン交換樹脂の遊離酸型(以下H型と略称する)とナトリウム塩型(以下Na型と略称する)では全く使用できないことを見出し、本発明の方法に到達した。

即ち本発明の方法は、アンモニウム塩型陽イオン交換樹脂(以下NH<sub>4</sub>型と略称する)を用いてアクリロニトリルの接触水和法により得られるアクリルアミド水溶液の脱銅イオン方法である。

接触水和法から得られる粗水溶液中には微量の例えばアクリルアミド1kg当たり10ミリモル程度のアクリルアミドの加水分解物である。アクリル酸アンモニウムが含まれ、またそれより更に微量の前記した助触媒等の塩類が含まれる。これらを含む水溶液を、H型陽イオン交換樹脂で処理すると、主として遊離のアクリル酸を生成し、水溶

(2)

特公 昭52-35648

3

液の pH は、もとの 7 度度の値から、酸性側に例えば 3.5 度度に低下する。助触媒の種類と量によつては、更に強酸性の或いは多量の遊離の酸を生成し、水溶液の pH もそれに従つて例えば pH 2.0 度度に低下する。

安定剤を含まないアクリルアミド水溶液は重合しやすく、特に pH の低い領域、例えば 3.0 以下ではこの性質は顕著となる。従つて H 型で処理された水溶液は直ちに苛性ソーダなどで中和しなければならず、中和するまでの重合の危険が残り、H 型は使用できない。

一方、軟水化装置に用いられるような Na 型陽イオン交換樹脂を用いて、アクリルアミド水溶液を処理する場合は、溶液中に含まれている塩類が総てナトリウム塩に変わるので、処理後の液は中性近く、例えば pH 6.5 となり、重合の危険は回避される。

しかしながら、接触水和法のプロセスの実状に鑑みれば、Na 型にも不都合がある。即ち、粗水溶液中の銅イオンは、主として第一銅として存在するが、この第一銅は溶液中に混入した空気中の酸素により、一部は水酸化銅を含む不溶性第二銅に変わり、このような不溶性第二銅を含む水溶液を Na 型で処理すると、不溶性第二銅の一部は溶解してイオン交換されるが、残りの大部分は不溶性のまま陽イオン交換樹脂を充填したカラム（以下カラムと略称する）にとどまつて蓄積するか、水溶液に懸濁したまま僅かながら、例えば銅として 0.5 ppm 程度の濃度でカラムを通過する。

更に、Na 型でイオン交換する場合は、水溶液中にナトリウム塩が混入することになり、このような新たな成分を加えることは予期されない或いは無用の困難を招く。また、例えば水溶液中の水酸化第二銅は Na 型でイオン交換されて水酸化ナトリウムとなる為、水溶液の pH は塩基性に傾き、結果としてアクリルアミドの重合を促進するところとなり、又アクリルアミドの加水分解をも起こしやすい。

上記した事情により、

- (1) カラムを通過した水溶液の pH が適当な値（例えば pH 4~8）となること。
- (2) 水溶液中に新たな種類のイオンを混入させないこと。
- (3) カラム内で例えば不溶性第二銅を溶解し、イ

4

オン交換されること。

を満たす陽イオン交換樹脂の型が要求される。而して、本発明の方法による NH<sub>4</sub> 型はこの要求を満足するものである。

5 即ち、第 1 に NH<sub>4</sub> 型カラムを通過した液の pH は、H 型と Na 型を使用した場合の中間に位置し、例えば H 型を通過させた時の pH が 2.3、Na 型を通過させた時の pH が 7.5 となるような水溶液では、NH<sub>4</sub> 型を通過した時の pH が 6.5 となる。

10 NH<sub>4</sub> 型でイオン交換される結果、新たに生成する物質はアンモニウム塩又はアンモニアであるから、カラムを出た水溶液にとつて安全な pH 範囲となる。

第 2 に NH<sub>4</sub> 型でイオン交換される結果、アンモニウム塩を生成するが、アンモニウムイオンはもとの水溶液に微量ながら存在するものであるから、Na 型を用いてナトリウム塩を生成するが如き、新たな成分を混入させることにはならない。即ち、例えば、粗水溶液中のアクリル酸アンモニウムは、アクリル酸アンモニウムのままで排出される。

第 3 に粗水溶液中の例えば不溶性第二銅はカラム内で溶解し銅イオンとしてアンモニウムイオンをイオン交換される。

本発明の対象とする水溶液は通常、アクリルアミドと水の 2 成分系であるが、未反応原料であるアクリロニトリルが除かれていらない液、即ちアクリロニトリルーアクリルアミドー水の 3 成分系であつても同様に本発明の方法を適用し得る。アクリルアミドの濃度は常温の溶解度以下、即ち 60% 以下が良い。その理由は 60% 以上ではアクリルアミドの晶出を抑える為に加温せねばならず、従つて、採用する濃度・温度条件が高い上に、陽イオン交換処理によつて、重合の抑制に寄与している銅イオンを失うので、アクリルアミドの重合の危険が高まるからである。

本発明の方法において使用する NH<sub>4</sub> 型陽イオン交換樹脂は、Na 型又は H 型で市販されている陽イオン交換樹脂を、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩の水溶液を用いて、処理して NH<sub>4</sub> 型に誘導して用いられる。また NH<sub>4</sub> 型陽イオン交換樹脂の再生に際しても同様のアンモニウム塩の水溶液を用いて行われる。カラムの温度は、先にアクリルアミドの濃度につい

(3)

特公 昭52-35648

5

て述べたと同じ事情から、例えば0～40℃の温度範囲が良いが、重合の危険さえなければ、イオン交換の速度をあげる目的で、40℃以上の温度に保つても良い。イオン交換後の水溶液中の銅イオン濃度は、製品に及ぼす影響から判断して、通常アクリルアミドに対して3 ppm以下とすることが最もしく、これに適合した条件で操作される。

次に比較例および実施例をあげて本発明を説明する。

#### 比較例 1

金属銅触媒を用いる接触水和法から得られたアクリニトリルーアクリルアミド一水の3成分系より、アクリニトリルと水の一部とを溜出除去して、33%のアクリルアミド水溶液を得た。この水溶液の性状は次の通りであった。

アクリルアミド濃度	33%
残存アクリニトリル	0.01%
銅イオン	71 ppm (うち95%以上が第一銅)
アクリル酸アンモニウム	130 ppm

次に硝酸銅を含浸吸着させた粒状活性炭を充填したカラムに、アクリルアミド水溶液を通して脱色した。この水溶液を次に活性炭カラムに直結したスルホン酸H型陽イオン交換樹脂を充填したカラムに通して、銅などを除いた。H型カラムを通過した水溶液中の銅イオンは1 ppm以下であった。またそのpHは、初期には2.3、12時間後には3.0、24時間後には3.5、それ以後約2日間は約3.6に保たれた。しかるにこれらの液のうち、初期の3時間までの液(pH 2.5)は6時間後に重合してゲル化し、他の液は安定であった。初期のpHが低い原因は、活性炭カラムから溶出した硝酸銅が、H型カラムでイオン交換され生成した硝酸によるものと認められた。

約5日後、H型カラムを通過する液中の銅イオンが1 ppm以上となつたので、実験をやめ、カラムを水洗し、1 N HClを用いてカラムを再生した。再生は容易に行なわれ、再生の際溶出した銅イオンの定量結果より、銅イオンについての貯流イオン交換容量は、イオン交換樹脂1 L当たり0.91グラム当量であった。

6

り0.91グラム当量であった。

#### 比較例 2

比較例1のH型カラムに1 N NaClを流してNa型カラムに変え、比較例1と同様の硝酸銅含浸の活性炭カラムを準備し、比較例1と同様の条件で実験を行つた。Na型カラムを通過した水溶液の銅イオンは1 ppm以下であった。又そのpHは、初期には7.3、12時間後には6.7、それ以後約2.5日は約6.5に保たれた。これ等の液は約9週間室温に放置されたが、アクリルアミドの重合はみられなかつた。

約3日後、Na型カラムを通過した液中の銅イオンが1 ppm以上となつたので、実験をやめ、カラムを水洗し、1 N NaClを用いてカラムを再生した。しかしながら、銅イオンの溶出速度は比較例1のH型の約半分で、従つて約2倍の再生液(1 N NaCl)と再生時間を要した。しかも、再生後のカラムの上部に不溶性の第二銅化合物が認められ、このもものはカラムを繰返し使用する毎に蓄積を続けた。

溶出した銅イオンの量より、銅イオンについての貯流イオン交換容量は、イオン交換樹脂1 L当たり0.55グラム当量であった。

#### 実施例 1

比較例2のNa型のカラムに1 N NH<sub>4</sub>Clを流してNH<sub>4</sub>型カラムに変え、比較例2と同様の硝酸銅含浸の活性炭カラムを準備し、比較例2と同様の条件で実験を行つた。NH<sub>4</sub>型カラムを通過した水溶液の銅イオンは1 ppm以下であった。又そのpHは初期には6.5、12時間後には6.1、それ以後約3.5日は約5.8に保たれた。これ等の液は約6週間室温に放置されたが、アクリルアミドの重合はみられなかつた。

約4日後、NH<sub>4</sub>型カラムを通過した液中の銅イオンが1 ppm以上となつたので、実験をやめ、カラムを水洗し、1 N NH<sub>4</sub>Clを用いてカラムを再生した。再生は容易に行なわれ、再生の際溶出した銅イオンの定量結果より、銅イオンについての貯流イオン交換容量は、イオン交換樹脂1 L当たり0.77グラム当量であった。